

# PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET  
Patentavdelningen

BEST AVAILABLE COPY

REC'D 22 APR 2004

WIPO

PGV

## Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Kvaerner Pulping AB, Karlstad SE  
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0301162-4  
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2003-04-17  
Date of filing

Stockholm, 2004-03-31

För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office

*Marita Öun*  
Marita Öun

Avgift  
Fee

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PATENT- OCH  
REGISTRERINGSVERKET  
SWEDEN

Postadress/Adress  
Box 5055  
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone  
+46 8 782 25 00  
Vx 08-782 25 00

Telex  
17978  
PATOREG S

Telefax  
+46 8 666 02 86  
08-666 02 86

## Metod för impregnering av flis i samband med sulfatkokning av cellulosamassa

-04- 1

Huvudfaxen Kc

Föreliggande uppfinning avser en metod i enlighet med ingressen till krav 1.

5

### Teknikens Ståndpunkt

Flera olika metoder är kända där man använder sura förbehandlingssteg för flisen.

10 Ibland förekommer en förhydrolys av flisen, eller annat cellulosamaterial som bagass eller andra ettåriga växter, där man under relativt tuffa reaktionsbetingelser strävar till att bilda sackarider vilka avdrages från flisen. Den extraherade vätskan med sina sackarider användes sedan för annan tillverkning.

15 Exempelvis US,A,3923591 visar en sådan förhydrolys av ettåriga växter, där man sedan skall använda en speciell kokprocess med bland annat bisulfit i syfte att öka utbytet. För att man skall nå nödvändiga betingelser för förhydrolysen så krävs temperaturer på 160-199°C (320-390°F).

I US,A,5338366 visas ytterligare en variant på förhydrolys där temperatur på 20 160°C (320°F) rekommenderas (inom angivet intervall 250-350°F/121-173°C). Här sker en uppslamning av främst ettåriga växter (bagass) i sur vätska till 8-12% koncentration, följt av en avvattning till 35-50% i syfte att begränsa mängden erforderlig ånga i efterföljande uppvärmning. Det avpressade sura filtratet återförs till föregående uppsamlingssteg. Den avvattade bagassen 25 förs sedan till ett värmningssteg där massan värms under 20-40 minuter och tryck på 2-3,5 bar (30-50psi). Förhydrolysen är därmed avslutad.

I andra kända sura förbehandlingssteg, exempelvis EP921-228, avser man extrahera metallema från flisen, varvid man blöder ut den sura vätskan med 30 utlösta metaller från behandlingssteget. Denna behandling medför att ytterligare ett surt filtrat måste hanteras i destruktions- eller återvinningsprocessen, vilket belastar dessa processer.

Man kan även behandla filsen med  $H_2S$  i gasform i syfte att öka utbytet. Insk. t. Patent- och  
Dessa processer ger dock nackdelar i det att denna gas är giftig och  
Illaluktande. 7. 33 -04

Huvudföreläsningen

- 5 I SE,C,506.702 visas en metod där man strävar till att öka utbytet från  
kokprocessen, där sulfidanrikad impregneringsvätska vid pH 4-8,  
företrädesvis 5-7, tillåts impregnera filsen. Liknande teknik är även visad i  
US,A,3.841.962, där man hävdar utbyteshöjningar på 6-7%, om  
impregneringen med  $H_2S$  rik vätska sker vid 120-165 grad C under 20-200  
10 minuter och ett partialtryck  $H_2S$  på 10-80 psi, men vid neutralt pH 6-7,5. Här  
användes  $H_2S$  rik behandlingsvätska vilken även den medför risk för utsläpp  
av  $H_2S$  gaser.

- I flertalet av dessa sura förbehandlingssteg, antingen de är förhydrolyssteg  
15 eller utblödningssteg för metaller, avslutas dessa med att den sura vätskan i  
fils- eller fiberblandningen blandas eller förträngs ut med en alkalisk  
kokvätska, vilket medför att onödigt stora mängder alkalisk vätska erfordras  
enbart för att neutralisera den sura filsblandningen, eller att den alkaliska  
vätskan medföljer den förträngda sura vätskan bort från steget. Detta ger en  
20 oekonomisk hantering av processvätskorna och filtrat som inte kan användas  
effektivt i processen och som kräver anpassade återvinnings- eller  
destruktionssystem för filtraten.

#### Uppfinningens syfte och ändamål

- 25 Det huvudsakliga syftet med uppfinningen är att erhålla ett ökat utbyte från  
kokprocessen där man kan berika filsen med  $H_2S$  utan att få de olägenheter  
som kända sura förbehandlingssteg medför.

- Processen kräver ej de extremt höga temperaturer som förhydrolyssteg  
30 kräver och syftet är ej att förhydrolysera massan vilken förhydrolysis innebär att  
hemicellulosa (främst, men även viss del av cellulosa) omvandlas till  
pentoser (five carbon sugar) (resp. hexoser/ six carbon sugar för cellulosa).  
Aktuell process skall undvika sådan ombildning så att hemicellulosa såväl  
som cellulosa kvarstår i massan för optimalt utbyte av processen.

Genom den sura förbehandlingen kan det sura förbehandlingssteget vara slutet och inga sura filtrat strömmar erhålls. Sur förbehandlingsvätska tillsätts i allt väsentligt enbart i en mängd som motsvarar den mängd sur  
5 vätska som medföljer den dränerade surgjorda flisen.

Utan avdrag av processvätska från den sura förbehandlingen riskeras ej heller att man får utbytesförluster, då hemicellulosan förhydrolyseras och går ut i lösning.

Med relativt milda betingelser och kort uppehållstid så hinner inte heller  
10 cellulosan att degraderas.

Ingen eller försumbar bildning av giftig och illaluktande  $H_2S$  gas bildas i surgörnings steget.

$H_2S$  bildas i allt väsentligt i den surgjorda flisen först när den alkaliska vätskan tillsätts den surgjorda dränerade flisbiten. Den alkaliska vätskan med  
15 sitt innehåll av sulfid reagerar då med de vätejoner  $H^+$  som finns kvar i flisbiten, varvid  $H_2S$  bildas i allt väsentligt enbart där den skall vara närvarande för att ge en utbyteshöjande effekt.

Omfattande prover med  $H_2S$  berikad flis visar att man i en industriell  
20 sulfatkoknings process kan nå en utbyteshöjning från koket på drygt 1-3%, och under vissa gynnsamma betingelser kan utbytet höjas ytterligare någon eller några procentenheter.

#### Ritningsförteckning

25 Figur 1, visar schematiskt hur den uppfinningsenliga metoden kan tillämpas i en process för tillverkning av sulfatmassa.;

Figur 2, visar en alternativ process enligt uppfinningen, där flisen uppvärms genom våtbasning.

#### 30 Detaljerad Beskrivning av föredragna utföringsformer

I figur 1 visas principiellt den uppfinningsenliga metoden för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess, där stegen ACID samt DEWAT utgör en modifikation av den i övrigt konventionella processen.

2003-04-17

Sida 4/12

Huvudflöden Kärnan

Flisen som erhålls efter flishuggen upptar stor volym, där flisbitarna endast upptar 1/3-del och resten 2/3 delar är luft. I själva flisbiten så utgörs endast 1/3-del av ved och resterande del av flisen utgörs av flisfukt 1/3 samt luft 1/3-del.

- 5 Normalt uppvärms flisen CHIPS med ånga som första åtgärd, vilket kan ske i minst ett steg STEAM I/STEAM II. Konventionellt matas den obehandlade flisen till en atmosfärisk eller lätt trycksatt flisficka STEAM I där man tillsätter lågtrycks ånga ST 1 för att dels värma flisen men även för att driva ut luft i flisen. Temperaturen på flisen ut från flisfickan ligger normalt på 80-100°C.
- 10 Efter flisfickan matas/slussas den uppvärmda flisen till ett basningskärl STEAM II där flisen utsätts för kraftigare ångbasning under tryck, för att driva ut eventuella kvarvarande luftrester samt ytterligare värma upp flisen 10-20°C till en flis temperatur på 90-120°C.

- Typiskt för denna uppvärmningsprocess är att ångkondensatet från basningen
- 15 når ett pH på 4-5, då i flisen naturligt förekommande syror löses ut. I vissa system har det förekommit att man försökt dra av detta sura kondensat, då efterföljande uppslamning till önskat alkaliskt pH i alkalisk kok- eller impregneringsvätska motverkas.

- Mängden av detta sura kondensat är dock så pass litet att det normalt inte är
- 20 ekonomiskt försvarbart att investera i pumpar etc. för att dra av det sura kondensatet, och dylika system är mycket utsatta för igensättning. I konventionella system har man därför som regel låtit detta sura kondensat följa flisen till efterföljande alkalisering ALK.

- 25 Efter ångbasningen uppslammas flisen med alkalisk impregneringsvätska AIK\_SULF inför kokningen i kokaren. I figur 1 visas schematiskt en uppslamning i steget ALK-SULF vilket kan motsvara ett konventionellt stup efter ett basningskärl, vilket stup bildar första delen av en överföringscirkulation till första kokarkärl. I stupet slammas flisen upp för att bli
- 30 pumpbart, för vidare överföring till kokarkärl antingen via slussmatare(högtrycksskik) eller direkt med pumpar. Överföringscirkulationen kan på konventionellt sätt bestå av högtrycksskik med en trycksatt cirkulation mot kokaren och en lågtryckscirkulation mot stupet. I

46 54 142253

2011-04-17

Sida 5/12

Huvuddelen Kusan

högtryckscirkulationen kan en toppseparator finnas i toppen på första kokarkåret, vilken toppseparator drar av huvuddelen av transportvätskan TRP.LIQ och återför denna till stupet/uppslamningen. Härigenom kan man etablera en första impregnering av flisen med en specifik vätska i

5 transportcirkulationen.

Koket kan sedan lämpligen utföras i ett enkärls- eller tvåkärls koksysten, där man impregnerar flisen i ett första steg IMP med den svartlut BL.LIQ som avdragits från koket. Svartluten som dras av från koket har normalt en restalkalihalt på 10-60 g/l effektivt alkal, och efter tillsättningen i första steget  
10 så förbrukas det kvarvarande alkalit ned till en nivå på cirka 5-20 g/l. Denna förbrukade svartlut dras sedan av efter impregneringen och innan koket till återvinningen REC. Efter avdraget av förbrukad svartlut sätts nya kokkemikalier till koket i form av vitlut WL.

Den schematiskt visade kokprocessen motsvarar en kokprocess som föregås  
15 av en svartlutsimpregnering. Men även andra kokprocesser som konventionell kokning (utan svartlutsimpregnering), LO-SOLIDS (med kontinuerligt avdrag av utlöst organiskt material från koket) eller COMPACT COOKING (med höga halter utlöst organiskt material i koket och högt initialt vätske-ved förhållande) kan givetvis användas.

20

Utmärkande för uppfinningen är de två förstegen ACID samt DEWAT. I enlighet med uppfinningen uppslammas flisen i steget ACID i en sur behandlingsvätska vilken bildar en blandning av flis och sur behandlingsvätska med en vätske andel överstigande 50% och företrädesvis  
25 överstigande 80%.

Tillräckligt med sur förbehandlingsvätska skall vara närvarande så att tomrummen mellan flisbitarna kan fyllas ut i allt väsentligt fullständigt. Då flisvolymen i packad form uppvisar 2/3 delar fri luft mellan flisbitarna så medför en vätskeandel på 66% (exklusive flisfukten och luften inuti flisbiten)  
30 att flisen blir helt dränkt, och inräknat flisfukten (1/3 del på flisen) så tillkommer drygt 11%, resulterande i total vätskeandel på cirka 77%.

Efter uppslamningssteget ACID skall den surgjorda flisen dräneras i ett steg DEWAT så att den dränerade flisen erhåller en kvarvarande fri vätskeandel



Sulfiditeten är ett relativt mått på mängden tillgänglig sulfid och där sulfiditeten ges av förhållandet;

$$\text{Sulfiditet} = \text{Na}_2\text{S} / (\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}).$$

Ett annat mått på mängden sulfid i vätskan kan uttryckas som molhalten, eller  
5 mol/liter vätska.

Även normala vitlutar förekommande i kokprocessen innehåller mindre mängder sulfid. Normal vitlut håller oftast en sulfiditet på 30-40% med en molhalt  $\text{HS}^-$  på 0,5 mol/liter.

10 Men lutarna kan berikas på olika sätt. Exempelvis kan en mer sulfidrik vitlut produceras med hjälp av processer som CHEMREC-processen. Svartlut, som företrädesvis dras av från kokets initiala skede, vilken har en hög sulfiditet runt 60-80% kan även användas i större eller mindre mängd. Konventionell svartlut har dock en låg molhalt  $\text{HS}^-$ , vilken halt ligger runt 0,15-0,25 mol/liter.

15 Svartluten har dock den olägenheten att den innehåller utlöst lignin, och detta lignin kan återutfällas på fibern, så kallad lignin kondensation, speciellt vid de sura betingelser som råder i den sura uppslamningen.

För en optimal bildning av  $\text{H}_2\text{S}$  i flisbiten så är det fördelaktigt att man begränsar koncentrationen av  $\text{NaOH}$  och håller koncentrationen av  $\text{HS}^-$  hög.

20 Detta då  $\text{OH}^-$  jonerna lättare diffunderar in i flisen, och konkurrerar med diffusionen av  $\text{HS}^-$  jonerna. Således bör den alkaliska vätskan som diffunderar in i flisen direkt efter surgörningen icke bestå av ren vitlut, med hög koncentration av  $\text{NaOH}$ .

25 Den alkaliska impregneringsvätskan utgörs därför lämpligen av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på  $\text{HS}^-$  överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.

30 För en optimal diffusion av  $\text{HS}^-$  bör även den alkaliska impregneringsvätskan ha en molhalt av  $\text{NaOH}$  understigande 0,75 mol/liter, företrädesvis understigande 0,5 mol/liter.

När den sulfidrika luten tränger in i flisbiten så reagerar sulfiden med de i flisbitarna befintliga vätejonerna, och  $H_2S$  bildas på plats i flisbiten.

Uppslamningen av flisen i den sura behandlingsvätskan i steget ACID sker  
5 lämpligen under en tidsrymd av 1-30 minuter, företrädesvis 5-10 minuter.

Den sura behandlingsvätskan i steget ACID står under en extern cirkulation mot en värmeväxlare för värmning av den sura behandlingsvätskan till en temperatur överstigande  $20^{\circ}C$  men understigande  $80^{\circ}C$ , företrädesvis 40-  
10  $60^{\circ}C$ . I figur 1 visas att den dränerade sura vätskan passerar värmeväxlaren, där värmeväxling sker mot lågtrycksånga LP ST eller ett någorlunda varmt processvatten. Normalt finns det tillgängligt stora mängder filtrat i ett kokeri vilket filtrat normalt håller cirka  $75-85^{\circ}C$ , och som är fullt tillräckligt för att ge en viss uppvärmning av flisen redan innan ångbasningen.

15 I figur 2 visas en alternativ process vilken kan värma flisen i allt väsentligt utan tillsättning av ånga. Här leds flisen CH via ett transportband 1 till ett vattenlåsliknande förbehandlingskärl 2 liknande det i SE,518789. I detta kärl tillsättes sur vätska AC i tillräcklig mängd för att bibehålla nivån (detekterad via givaren 10). Flisen matas efter impregneringen med sur vätska upp med  
20 en motordriven transportskruv, och överföres till ett våtbasningskärl 5. I detta våtbasningskärl tillsättes varm alkalisk impregneringsvätska LIQ1 vid en första övre tillsättningspunkt, och via en avdragssil 11 dras förbrukad alkalisk impregneringsvätska bort. Härigenom etableras en mot flisflödet i kärlet  
25 motriktad strömning av alkalisk impregneringsvätska i kärlet. Detta medför att den i den alkaliska impregneringsvätskan förekommande mängden NaOH till viss del förbrukas och mest gynnsamma villkor för  $HS^-$  diffusion etableras. Eventuellt kan en hetare alkalisk impregneringsvätska LIQ2 tillsättas vid en andra nedre tillsättningspunkt. LIQ1 håller lämpligen en temperatur i området  
30  $60-100^{\circ}C$ , emedan LIQ2 håller en temperatur som är  $10-20^{\circ}C$  högre. Som stöd till uppvärmningsprocessen så kan i vissa fall en mindre mängd ånga ST tillsättas i våtbasningskärlet 6 vid olika positioner.

Slutligen matas den våtbasade och i alkalisk impregneringsvätska indränkta flisen ut via utloppet 6 CH<sub>IMP</sub> från botten av våtbasningskärlet.

- Uppfinningen kan varieras på ett flertal sätt inom ramen för bifogade
- 5 patentkrav. Exempelvis kan andra typer av kokprocesser användas som tidigare påpekats. Kokprocessen kan även vara av en förenklad typ där man matar flisen med pumpar mellan ett eller flera steg utan återföring av transportvätska (TRP.LIQ) och där huvuddelen av den i koket etablerade kokvätskan tillsätts redan i uppsamlingspositionen.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
0

## PATENTKRAV

Härmed förklarar

1. Metod för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess där  
lagerhållen flis som håller omgivningens temperatur uppvärms och i  
5 samband med denna uppvärmning uppslammas med alkalisk  
Impregneringsvätska inför kokningen i kokaren k ä n n e t e c k n a d av  
att flisen innan uppvärmning uppslammas i en sur behandlingsvätska  
vilken bildar en blandning av flis och sur behandlingsvätska med en vätske  
andel överstigande 50% och företrädesvis överstigande 80%, varefter den  
10 surgjorda flisen dräneras så att den dränerade flisen erhåller en  
kvarvarande fri vätskeandel understigande 10% och företrädesvis  
understigande 5%, varefter den dränerade flisen uppvärms till en  
temperatur ej överstigande 140°C och i samband med uppvärmningen  
uppslammas med den alkaliska impregnerings-vätskan.  
15
2. Metod enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a d av att uppvärmningen av flisen i  
allt väsentligt sker genom tillsättning av varm alkalisk impregnerings-  
vätska.
- 20 3. Metod enligt krav 2 k ä n n e t e c k n a d av att tillsättningen av varm  
alkalisk impregneringsvätska sker i ett kärl där en mot flisflödet i kärlet  
motriktad strömning av alkalisk impregneringsvätska utbildas i kärlet.
- 25 4. Metod enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a d av att uppvärmningen av flisen  
sker genom tillsättning av ånga till flisen i åtminstone ett steg, varefter den  
med ånga uppvärmda flisen uppslammas med alkalisk  
impregneringsvätska.
- 30 5. Metod enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a d av att den  
sura behandlingsvätskan har ett pH understigande 4-5, och att den sura  
behandlingsvätskan tillsätts ett behandlingskärl i en ersättningsmängd  
motsvarande den mängd som medföljer flisen till efterföljande  
uppvärmning av ånga.

6. Metod enligt krav 5 k ä n n e t e c k n a d av att Inget kontinuerligt avdrag av sur behandlingsvätska sker från behandlingskärlet utöver den utblödning som sker i form av sur behandlingsvätska som medföljer den dränerade flisen.
7. Metod enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a d av att den alkaliska impregneringsvätskan utgöres av sulfidrik lut.
8. Metod enligt krav 7 k ä n n e t e c k n a d av att den alkaliska impregneringsvätskan utgöres av en blandning av åtminstone endera av sulfidrik vitlut, sulfidrik svartlut och/eller sulfidrik grönlut, och där den alkaliska impregneringsvätskan har en molhalt på  $\text{HS}^-$  överstigande 0,15 mol/liter, företrädesvis överstigande 0,25 mol/liter.
9. Metod enligt krav 8 k ä n n e t e c k n a d av att den alkaliska impregnerings vätskan har en molhalt av NaOH understigande 0,75 mol/liter, företrädesvis understigande 0,5 mol/liter.
10. Metod enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a d av att uppslamningen av flisen i den sura behandlingsvätskan sker under en tidsrymd av 1-20 minuter, företrädesvis 5-10 minuter.
11. Metod enligt krav 10 k ä n n e t e c k n a d av att den sura behandlingsvätskan i kärlet står under en extern cirkulation mot en värmeväxlare för värmning av den sura behandlingsvätskan till en temperatur överstigande  $20^\circ\text{C}$  men understigande  $80^\circ\text{C}$ , företrädesvis  $40-60^\circ\text{C}$ .
12. Metod enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a d av att den dränerade surgjorda flisen uppvärms med ånga i åtminstone ett steg till en temperatur i intervallet  $80-120^\circ\text{C}$ .

## Sammandrag

Uppfinningen avser en metod för förbehandling av flis som matas till en sulfatkokningsprocess. Genom en surgöring av flisen i en sur behandlingsvätska med efterföljande dränering av fri behandlingsvätska innan efterföljande ång- eller våtbasning så kan en hög koncentration av fria vätejoner etableras inuti flis bitarna. När flisen därefter slammas upp med en företrädesvis sulfidrik alkalisk kokvätska bildas  $H_2S$  lokalt i flisbiten, vilket för efterföljande kok ger en utbyteshöjande effekt på 1-3%.

10

(Fig. 1)

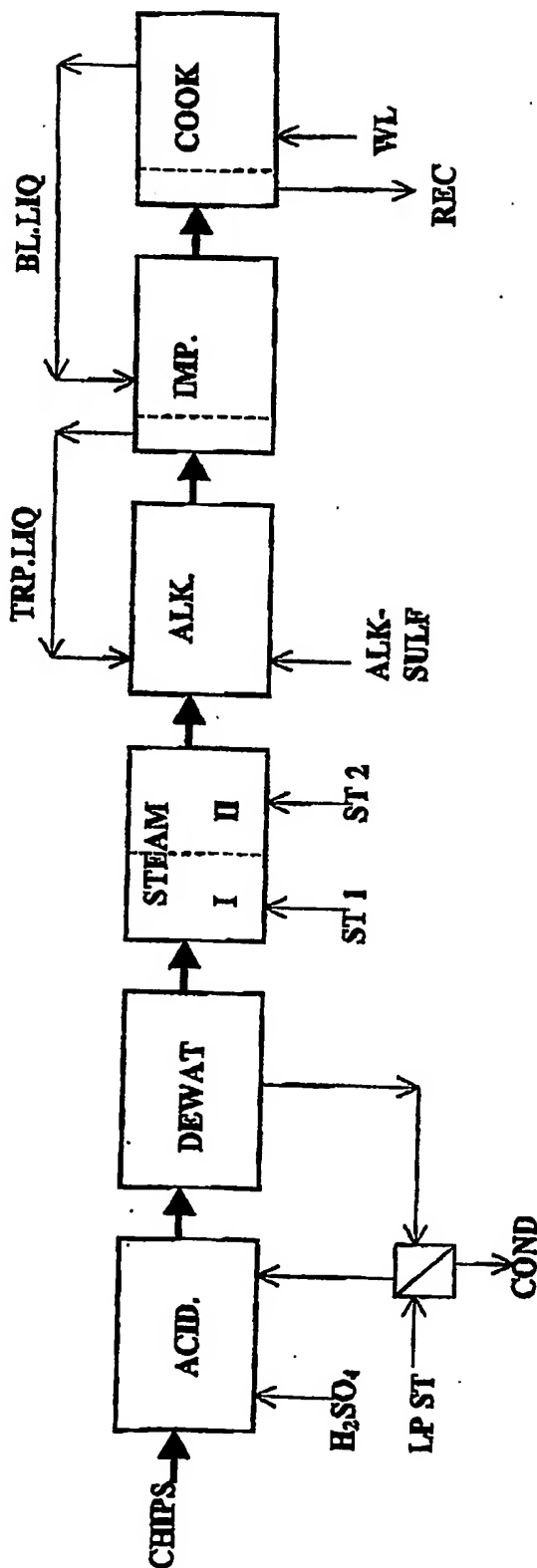
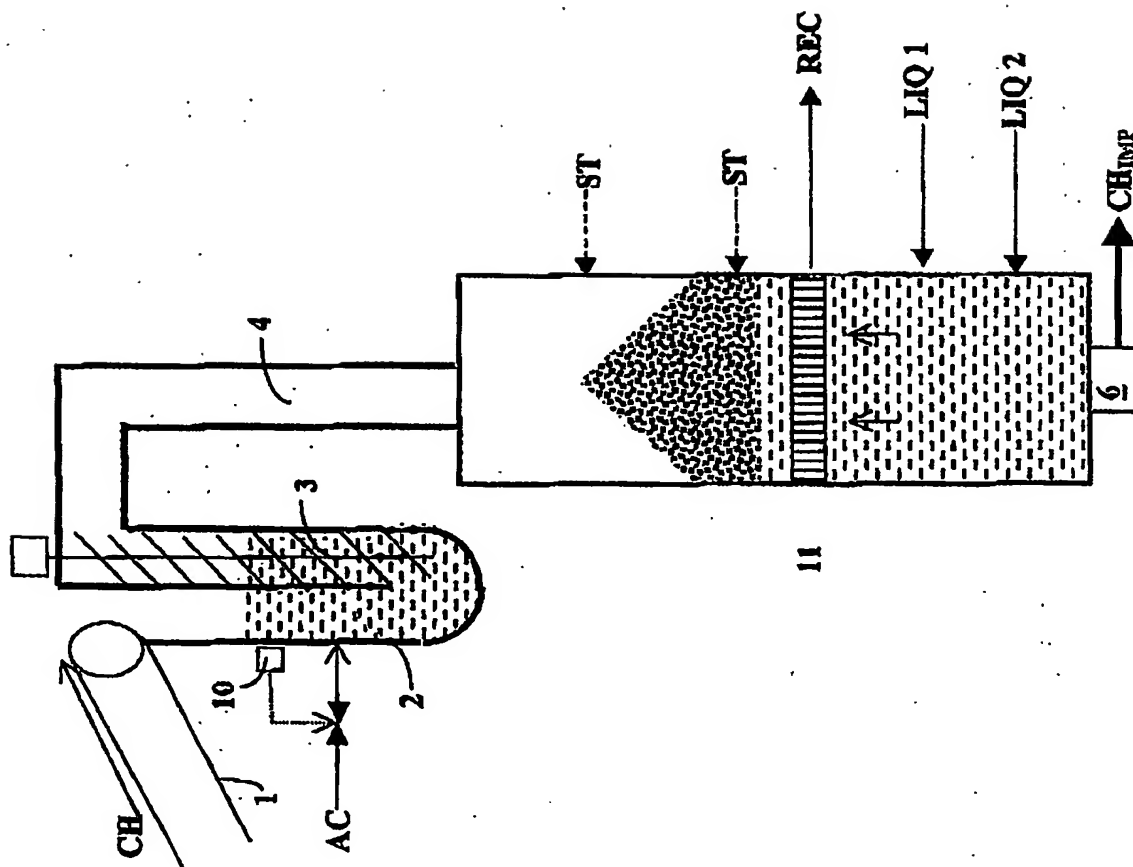


Fig.1

Fig.2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**